

明 細 書

発明の名称：

CMP用研磨液、CMP用研磨液セット及び研磨方法

技術分野

[0001] 本開示は、CMP（ケミカルメカニカルポリッシング）用研磨液、CMP用研磨液セット、研磨方法等に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造の分野では、超LSIデバイスの高性能化に伴い、従来技術の延長線上の微細化技術により高集積化及び高速化を両立することが限界になってきている。そこで、半導体素子の微細化を進めつつ、垂直方向にも高集積化する技術（すなわち、配線を多層化する技術）が開発されている。

[0003] 配線が多層化されたデバイスを製造するプロセスにおいて最も重要な技術の一つに、CMP技術がある。CMP技術は、化学気相蒸着（CVD）等によって基板上に薄膜を形成して得られる基体の表面を平坦化する技術である。例えば、リソグラフィの焦点深度を確保するには、CMPによる平坦化の処理が不可欠である。基体の表面に凹凸があると、露光工程における焦点合わせが不可能となったり、微細な配線構造を十分に形成できなくなったりする等の不都合が生じる。また、CMP技術は、デバイスの製造過程において、プラズマ酸化膜（BPSG、HDP-SiO₂、p-TEOS等）の研磨によって素子分離（素子間分離。STI：シャロー・トレンチ・アイソレーション）領域を形成する工程；ILD膜（層間絶縁膜。同一の層における金属部材（配線等）同士を電氣的に絶縁する絶縁膜）を形成する工程；酸化ケイ素を含む膜を金属配線に埋め込んだ後にプラグ（例えば、Al・Cuプラグ）を平坦化する工程などにも適用される。

[0004] CMPは、通常、研磨パッド上に研磨液を供給することができる装置を用いて行われる。そして、基体の表面と研磨パッドとの間に研磨液を供給しながら基体を研磨パッドに押し付けることにより基体の表面が研磨される。こ

のように、CMP技術においては、研磨液が要素技術の一つであり、高性能の研磨液を得るため、これまでも種々の研磨液の開発がなされている（例えば、下記特許文献1参照）。

- [0005] 上述したようなCMP技術が適用される工程のうち、特に、ILD膜のCMP工程では、酸化ケイ素を高い研磨速度で研磨することが必要となる。そのため、ILD膜のCMP工程では、高い研磨速度を有するシリカ系研磨液（シリカ系粒子を含む砥粒を用いた研磨液）が主に用いられている（例えば、下記特許文献2参照）。しかしながら、シリカ系研磨液では、欠陥の原因である研磨傷の制御が難しい傾向にある。また、近年の配線の微細化に伴い、ILD膜のCMP工程でも研磨傷を少なくすることが望ましいが、素子分離領域用絶縁膜のCMP工程とは異なり一般に仕上げ鏡面研磨が行われない。そのため、シリカ系研磨液と比べて研磨傷が少ないセリウム系研磨液（セリウム系粒子を含む砥粒を用いた研磨液）を用いることが検討されている（例えば、下記特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-288537号公報
特許文献2：特開平9-316431号公報
特許文献3：特開平10-102038号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] CMP用研磨液を用いた研磨においては、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対して、凸部（例えばLine部）及び凹部（例えばSpace部）から構成される微細な凹凸パターンを有するパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を得ることが求められる場合がある。
- [0008] 本開示の一側面は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパタ

ーンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を達成可能なCMP用研磨液を提供することを目的とする。また、本開示の他の一側面は、前記CMP用研磨液を得るためのCMP用研磨液セットを提供することを目的とする。さらに、本開示の他の一側面は、前記CMP用研磨液又は前記CMP用研磨液セットを用いた研磨方法を提供することを目的とする。

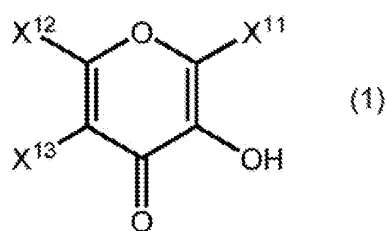
課題を解決するための手段

[0009] パターンウエハの凸部を研磨する場合、研磨時に当該凸部に負荷される圧力が、凹凸パターンを有さないブランケットウエハの主面と比較して大きい傾向があることから、ブランケットウエハに対してパターンウエハの凸部における研磨速度比が高いことが予想されるものの、本発明者は、砥粒の分散性の向上等のために飽和モノカルボン酸を用いたCMP用研磨液のpHが4.0を超える場合において、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られないことがあることを見出した。

[0010] 本開示は、いくつかの側面において、下記の[1]～[22]等に関する。

[1] 砥粒と、添加剤と、水と、を含有し、前記砥粒がセリウム系粒子を含み、前記添加剤が、(A1)下記一般式(1)で表される4-ピロン系化合物と、(B)飽和モノカルボン酸と、を含み、pHが4.0を超える、CMP用研磨液。

[化1]



[式中、X¹¹、X¹²及びX¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。]

〔2〕前記（A1）成分が、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン、5-ヒドロキシ-2-（ヒドロキシメチル）-4-ピロン、及び、2-エチル-3-ヒドロキシ-4-ピロンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、〔1〕に記載のCMP用研磨液。

〔3〕前記（A1）成分の含有量が0.001～5質量%である、〔1〕又は〔2〕に記載のCMP用研磨液。

〔4〕前記（B）成分がプロピオン酸を含む、〔1〕～〔3〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔5〕前記（B）成分の含有量が0.0001～5質量%である、〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔6〕（C）ヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物を更に含有する、〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔7〕前記（C）成分がエチレンジニトリロテトラエタノールを含む、〔6〕に記載のCMP用研磨液。

〔8〕前記（C）成分がエチレンジニトリロテトラプロパノールを含む、〔6〕又は〔7〕に記載のCMP用研磨液。

〔9〕前記添加剤がヒドロキシピリジンを含更に含む、〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔10〕前記添加剤がL-ヒスチジンを更に含む、〔1〕～〔9〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔11〕pHが8.0以下である、〔1〕～〔10〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔12〕砥粒と、添加剤と、水と、を含有し、前記砥粒がセリウム系粒子を含み、前記添加剤が、（A2）ピコリン酸と、（B）飽和モノカルボン酸と、を含み、pHが4.0を超える、CMP用研磨液。

〔13〕前記（A2）成分の含有量が0.001～5質量%である、〔12〕に記載のCMP用研磨液。

〔14〕前記（B）成分がプロピオン酸を含む、〔12〕又は〔13〕に記載のCMP用研磨液。

〔15〕前記（B）成分の含有量が0.0001～5質量%である、〔12〕～〔14〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔16〕（C）ヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物を更に含有する、〔12〕～〔15〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔17〕前記（C）成分がエチレンジニトリロテトラエタノールを含む、〔16〕に記載のCMP用研磨液。

〔18〕前記（C）成分がエチレンジニトリロテトラプロパノールを含む、〔16〕又は〔17〕に記載のCMP用研磨液。

〔19〕pHが8.0以下である、〔12〕～〔18〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液。

〔20〕〔1〕～〔19〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、前記第1の液が、前記砥粒と、水と、を含み、前記第2の液が、前記添加剤の少なくとも一種と、水と、を含む、CMP用研磨液セット。

〔21〕〔1〕～〔19〕のいずれか一つに記載のCMP用研磨液、又は、〔20〕に記載のCMP用研磨液セットにおける前記第1の液と前記第2の液とを混合して得られるCMP用研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法。

〔22〕前記被研磨面が酸化ケイ素を含む、〔21〕に記載の研磨方法。

発明の効果

〔0011〕 本開示の一側面によれば、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を達成可能なCMP用研磨液を提供することができる。また、本開示の他の一側面によれば、前記CMP用研磨液を得るためのCMP用研磨液セットを提供することができる。さらに、本開示の他の一側面によれば、前記CMP用研磨液又は

前記CMP用研磨液セットを用いた研磨方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] I L D膜を研磨する過程を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。

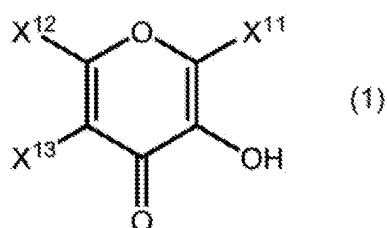
[0014] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。数値範囲の「A以上」とは、A、及び、Aを超える範囲を意味する。数値範囲の「A以下」とは、A、及び、A未満の範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「層」又は「膜」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0015] <CMP用研磨液>

本実施形態（第1実施形態及び第2実施形態。以下同様）に係るCMP用研磨液は、砥粒と、添加剤と、水と、を含有するCMP用研磨液（以下、場合により、単に「研磨液」という）である。砥粒は、セリウム系粒子（セリウム系化合物を含む粒子）を含む。第1実施形態に係る研磨液の添加剤は、（A1）下記一般式（1）で表される4-ピロン系化合物（（A1）成分）

と、(B) 飽和モノカルボン酸 ((B) 成分) と、を含む。第2実施形態に係る研磨液の添加剤は、(A 2) ピコリン酸 ((A 2) 成分) と、(B) 飽和モノカルボン酸 ((B) 成分) と、を含む。本実施形態に係る研磨液の添加剤は、(A 1) 成分、(A 2) 成分及び(B) 成分を含んでよい。本実施形態に係るCMP用研磨液のpHは、4.0を超える。

[0016] [化2]



[式中、X¹¹、X¹²及びX¹³は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。]

[0017] 本実施形態に係る研磨液によれば、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対して、凸部（例えばL i n e部）及び凹部（例えばS p a c e部）から構成される微細な凹凸パターンを有するパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を達成可能であり、例えば、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対して、パターンウエハのL i n e / S p a c e (L / S) = 20 μm / 80 μmの領域における凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度比を達成できる。本実施形態に係る研磨液によれば、後述の実施例に記載の評価方法において、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対する、パターンウエハのL / S = 20 μm / 80 μmの領域における凸部の酸化ケイ素の研磨速度比として例えば1.30以上（好ましくは、1.50以上、1.60以上、1.80以上、2.00以上等）を得ることができる。

[0018] ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を達成可能な要因は必ずしも明らかではないが、下記のとおりである推察される。但し、要因は下記の内容に限定さ

れない。すなわち、本実施形態に係る研磨液によれば、(B)成分(飽和モノカルボン酸)を用いたCMP用研磨液のpHが4.0を超える場合において(A1)成分又は(A2)成分を用いることによって研磨液と凸部の酸化ケイ素との相互作用が大きくなる(例えば、研磨液中のセリウム系粒子と凸部の酸化ケイ素との化学的な反応($\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$ の結合に由来する反応)が促進される)。これにより、凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度を得ることが可能であることから、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比を得ることができる。

[0019] 本実施形態に係る研磨液の一態様によれば、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素の高速研磨(例えば 100 nm/min 以上(好ましくは 250 nm/min 以上等)の研磨速度)を達成しつつ、パターンウエハにおける $L/S=20\text{ }\mu\text{ m}/80\text{ }\mu\text{ m}$ の領域の研磨において凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度を達成できる。

[0020] 素子分離領域を形成する工程においては、酸化ケイ素膜の下地のストッパとして用いられる窒化シリコン膜の研磨速度を抑制することが要求され、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の高い研磨選択性(酸化ケイ素の研磨速度/窒化ケイ素の研磨速度)が求められる場合がある。本実施形態に係る研磨液の一態様によれば、窒化ケイ素の充分小さい研磨速度を得ることが可能であり、窒化ケイ素に対する酸化ケイ素の高い研磨選択性を得ることができる。この場合、素子分離領域を形成する際の研磨において好適である。本実施形態に係る研磨液の一態様によれば、後述の実施例に記載の評価方法において、ブランケットウエハにおける窒化ケイ素の研磨速度として例えば 2.0 nm/min 未満(好ましくは 1.0 nm/min 未満等)を得ることができる。

[0021] 本実施形態に係る研磨液は、半導体ウエハ材料のCMPに用いることが可能であり、例えば、半導体ウエハの表面に設けられた酸化ケイ素膜を研磨するために用いることができる。本実施形態に係る研磨液は、ILD膜のCM

P工程において用いることができる。本実施形態に係る研磨液の一態様によれば、高い研磨速度を得つつ、砥粒の凝集及び研磨傷の発生を抑制すると共に高い平坦性を得ることができる。

[0022] (砥粒)

砥粒は、セリウム系粒子を含む。セリウム系粒子を砥粒として用いることにより、被研磨面に生じる研磨傷を低減しつつパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度を得やすい。

[0023] セリウム系粒子のセリウム系化合物としては、酸化セリウム、水酸化セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム等が挙げられる。セリウム系粒子は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部 ($L/S = 20 \mu m / 80 \mu m$ の領域の凸部等；以下同様) における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、酸化セリウムを含んでよい。酸化セリウムを含むセリウム系粒子 (酸化セリウム粒子) を使用することで、パターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度を達成しやすいと共に、研磨傷が少なく平坦性に優れた被研磨面が得られやすい。

[0024] 酸化セリウム粒子は、結晶粒界を有する多結晶酸化セリウムを含んでよい。このような多結晶酸化セリウム粒子は、研磨中に細かくなると同時に活性面が次々と現れる性質を有し、パターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度を高度に維持することができる。

[0025] 酸化セリウム粒子の製造方法としては、焼成法；過酸化水素等による酸化法などが挙げられる。焼成する場合、焼成時の温度は、 $350 \sim 900^{\circ}\text{C}$ であってよい。製造された酸化セリウム粒子が凝集している場合は、粒子を機械的に粉砕してよい。粉砕方法としては、例えば、ジェットミル等による乾式粉砕、又は、遊星ビーズミル等による湿式粉砕であってよい。ジェットミルは、例えば、「化学工学論文集」、第6巻第5号、(1980)、527～532頁に説明されているものを使用することができる。

- [0026] 研磨液中における砥粒のゼータ電位（表面電位）は、パターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度が得られやすい観点、及び、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素の高速研磨を達成しやすい観点から、正であってよい（ゼータ電位が0 mVを超えてよい）。砥粒のゼータ電位は、例えば、動的光散乱式ゼータ電位測定装置（例えば、ベックマン・コールター株式会社製、商品名：Delsa Nano C）を用いて測定することができる。砥粒のゼータ電位は、添加剤を用いて調整できる。例えば、砥粒に酸成分（例えば酢酸）を接触させることにより、正のゼータ電位を有する砥粒を得ることができる。
- [0027] 砥粒の平均粒径は、パターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度が得られやすい観点、及び、凹凸パターンを有さないブランケットウエハにおける酸化ケイ素の高速研磨を達成しやすい観点から、50 nm以上、70 nm以上、100 nm以上、100 nm超、105 nm以上、110 nm以上、115 nm以上、120 nm以上、125 nm以上、130 nm以上、135 nm以上、又は、140 nm以上であってよい。砥粒の平均粒径は、研磨傷の発生を抑制しやすい観点から、500 nm以下、300 nm以下、200 nm以下、180 nm以下、150 nm以下、140 nm以下、135 nm以下、130 nm以下、125 nm以下、又は、120 nm以下であってよい。これらの観点から、砥粒の平均粒径は、50～500 nm、50～200 nm、50～150 nm、70～500 nm、70～200 nm、70～150 nm、100～500 nm、100～200 nm、又は、100～150 nmであってよい。砥粒の平均粒径を調整することにより、砥粒の平均粒径に応じた酸化ケイ素の高い速研磨速度及び低スクラッチ特性が効率的に得られる。
- [0028] 「砥粒の平均粒径」とは、砥粒が分散したスラリーのサンプルをレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置で測定した体積分布の中央値を意味し、MicrotracBEL Corp. 製の商品名：Microtrac MT3300EX II等を用いて測定することができる。例えば、砥粒の含有量が

サンプルの全質量基準で0.25質量%になるように砥粒を水に分散させて砥粒の含有量を調整することによりサンプルを調製し、このサンプルを測定装置にセットして体積分布の中央値の測定を行う。研磨液における砥粒の粒径を測定する場合は、砥粒の含有量がサンプルの全質量基準で0.25質量%になるように研磨液における砥粒の含有量を調整してサンプルを調製し、このサンプルを用いて同様の方法により測定することができる。

[0029] 砥粒の含有量は、パターンウエハの凸部における酸化ケイ素の研磨速度と砥粒の分散安定性とのバランスに優れる観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。砥粒の含有量は、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上、0.15質量%以上、0.2質量%以上、0.25質量%以上、0.3質量%以上、0.5質量%以上、0.8質量%以上、又は、1質量%以上であってよい。砥粒の含有量は、10質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.8質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、又は、0.25質量%以下であってよい。これらの観点から、砥粒の含有量は、0.01～10質量%、0.01～1質量%、0.01～0.5質量%、0.01～0.25質量%、0.05～10質量%、0.05～1質量%、0.05～0.5質量%、0.05～0.25質量%、0.1～10質量%、0.1～1質量%、0.1～0.5質量%、又は、0.1～0.25質量%であってよい。

[0030] (添加剤)

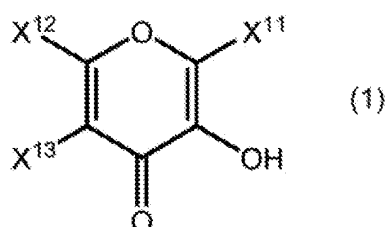
[(A1) 成分：4-ピロン系化合物]

第1実施形態に係る研磨液の添加剤は、(A1)成分として、一般式(1)で表される4-ピロン系化合物(以下、場合により、単に「4-ピロン系化合物」という)を含む。4-ピロン系化合物を用いることで、研磨液と酸化ケイ素との相互作用が大きくなることにより研磨速度が高くなりやすいと推測される。また、4-ピロン系化合物は、研磨液と酸化ケイ素との相互作用を大きくし得る添加剤であるにもかかわらず、砥粒同士の静電的反発力等の反発力を弱める効果がないため、砥粒の凝集を抑制することができるかと考

えられる。

[0031] 4-ピロン系化合物は、下記一般式(1)で表される化合物であり、カルボニル基の炭素原子に隣接している炭素原子にヒドロキシ基が結合した構造を有する化合物である。「4-ピロン系化合物」は、オキシ基及びカルボニル基を有し、オキシ基に対してカルボニル基が4位に位置しているγ-ピロン環(6員環)を有する複素環式化合物である。4-ピロン系化合物は、このγ-ピロン環におけるカルボキシ基に隣接している炭素原子にヒドロキシ基が結合しており、それ以外の炭素原子には、水素原子以外の置換基が置換していてもよい。

[0032] [化3]



[0033] 式中、 X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。1価の置換基としては、アルデヒド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、リン酸基、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、ニトロ基、ヒドラジン基、アルキル基(例えば炭素数1～8のアルキル基)、アリール基(例えば炭素数6～12のアリール基)、アルケニル基(例えば炭素数1～8のアルケニル基)などが挙げられる。アルキル基、アリール基、及び、アルケニル基は、OH、COOH、Br、Cl、I、NO₂等で置換されていてもよい。 X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} として1価の置換基を有する場合、置換基は、オキシ基に隣接する炭素原子に結合してよく、すなわち、 X^{11} 及び X^{12} が置換基であってよい。 X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} のうち少なくとも2つは水素原子であってよい。

[0034] 4-ピロン系化合物は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい

観点、及び、砥粒の凝集を抑制しやすい観点から、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン（別名：3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン、マルトール）、5-ヒドロキシ-2-（ヒドロキシメチル）-4-ピロン（別名：5-ヒドロキシ-2-（ヒドロキシメチル）-4H-ピラン-4-オン、コウジ酸）、及び、2-エチル-3-ヒドロキシ-4-ピロン（別名：2-エチル-3-ヒドロキシ-4H-ピラン-4-オン）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロンを含んでよい。4-ピロン系化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0035] 4-ピロン系化合物は、水溶性であってよい。水への溶解度が高い化合物を使用することで、所望の量の添加剤を良好に研磨液中に溶解させることができ、研磨速度の向上及び砥粒の凝集の抑制の効果をより一層高水準に達成し得る。4-ピロン系化合物における常温（25℃）の水100gに対する溶解度は、0.001g以上、0.005g以上、0.01g以上、又は、0.05g以上であってよい。溶解度の上限は特に制限はない。

[0036] 4-ピロン系化合物の含有量は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。4-ピロン系化合物の含有量は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上、0.02質量%以上、0.025質量%以上、0.03質量%以上、0.032質量%以上、0.034質量%以上、0.035質量%以上、0.04質量%以上、0.05質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、0.13質量%以上、0.15質量%以上、0.18質量%以上、又は、0.2質量%以上であってよい。4-ピロン系化合物の含有量は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.8質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.18質量%以下、0.15質量%以下、0.13質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.05質量%以下、

0.04質量%以下、0.035質量%以下、又は、0.034質量%以下であってよい。これらの観点から、4-ピロン系化合物の含有量は、0.001~5質量%、0.001~1質量%、0.001~0.3質量%、0.001~0.1質量%、0.001~0.05質量%、0.01~5質量%、0.01~1質量%、0.01~0.3質量%、0.01~0.1質量%、0.01~0.05質量%、0.02~5質量%、0.02~1質量%、0.02~0.3質量%、0.02~0.1質量%、又は、0.02~0.05質量%であってよい。

[0037] 砥粒の含有量に対する4-ピロン系化合物の含有量の質量比A（4-ピロン系化合物／砥粒）は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比Aは、0.01以上、0.03以上、0.5以上、0.08以上、0.1以上、0.12以上、0.13以上、0.15以上、0.18以上、又は、0.2以上であってよい。質量比Aは、1以下、1未満、0.8以下、0.6以下、0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.2以下、0.18以下、0.15以下、0.13以下、0.12以下、又は、0.1以下であってよい。これらの観点から、質量比Aは、0.01~1、0.01~0.3、0.01~0.15、0.1~1、0.1~0.3、0.1~0.15、0.12~1、0.12~0.3、又は、0.12~0.15であってよい。

[0038] [(A2)成分：ピコリン酸]

第2実施形態に係る研磨液の添加剤は、(A2)成分として、ピコリン酸を含む。(A2)成分を用いることで、研磨液と酸化ケイ素との相互作用が大きくなることにより研磨速度が高くなりやすいと推測される。

[0039] ピコリン酸の含有量は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。ピコリン酸の含有量は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質

量%以上、0.03質量%以上、0.05質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、0.12質量%以上、0.15質量%以上、0.18質量%以上、又は、0.2質量%以上であってよい。ピコリン酸の含有量は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.8質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、又は、0.2質量%以下であってよい。これらの観点から、ピコリン酸の含有量は、0.001～5質量%、0.001～1質量%、0.001～0.5質量%、0.001～0.3質量%、0.01～5質量%、0.01～1質量%、0.01～0.5質量%、0.01～0.3質量%、0.1～5質量%、0.1～1質量%、0.1～0.5質量%、又は、0.1～0.3質量%であってよい。

[0040] 砥粒の含有量に対するピコリン酸の含有量の質量比A2（ピコリン酸／砥粒）は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比A2は、0.01以上、0.03以上、0.05以上、0.08以上、0.1以上、0.12以上、0.15以上、0.18以上、又は、0.2以上であってよい。質量比A2は、1以下、1未満、0.8以下、0.6以下、0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.25以下、又は、0.2以下であってよい。これらの観点から、質量比A2は、0.01～1、0.01～0.5、0.01～0.3、0.01～0.2、0.05～1、0.05～0.5、0.05～0.3、0.05～0.2、0.1～1、0.1～0.5、0.1～0.3、又は、0.1～0.2であってよい。

[0041] [(B) 飽和モノカルボン酸]

本実施形態に係る研磨液の添加剤は、(B)成分として、飽和モノカルボン酸を含む。(B)成分は、砥粒の分散性の向上等の目的で用いることができる。(B)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対するパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の研磨速度比、ストッパ材料として使用可能な窒化ケイ素の研磨速度等の調整に寄与することもできる。

[0042] 飽和モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、3,3-ジメチルブタン酸等が挙げられる。飽和モノカルボン酸の炭素数は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、1~6、2~6、1~4、2~4、1~3又は2~3であってよい。飽和モノカルボン酸は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度の抑制効果が効果的に得られる観点から、脂肪族カルボン酸を含んでよく、酢酸及びプロピオン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、プロピオン酸を含んでよい。

[0043] 飽和モノカルボン酸の含有量は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい、及び、窒化ケイ素の研磨速度の抑制効果が効果的に得られる観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。飽和モノカルボン酸の含有量は、0.0001質量%以上、0.0003質量%以上、0.0005質量%以上、0.001質量%以上、0.002質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.02質量%以上、0.03質量%以上、0.04質量%以上、0.045質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上、0.2質量%以上、0.3質量%以上、又は、0.4質量%以上であってよい。飽和モノカルボン酸の含有量は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.1質量%以下、0.05質量%以下、0.045質量%以下、0.04質量%以下、0.03質量%以下、0.02質量%以下、0.01質量%以下、又は、0.005質量%以下であってよい。これらの観点から、飽和モノカルボン酸の含有量は、0.00

0.1～5質量%、0.0001～1質量%、0.0001～0.1質量%、0.0001～0.05質量%、0.01～5質量%、0.01～1質量%、0.01～0.1質量%、0.01～0.05質量%、0.03～5質量%、0.03～1質量%、0.03～0.1質量%、又は、0.03～0.05質量%であってよい。

[0044] 砥粒の含有量に対する飽和モノカルボン酸の含有量の質量比B1（飽和モノカルボン酸／砥粒）は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比B1は、0.001以上、0.002以上、0.005以上、0.01以上、0.05以上、0.1以上、0.15以上、0.2以上、0.5以上、1以上、1超、又は、1.5以上であってよい。質量比B1は、10以下、5以下、2以下、1.5以下、1以下、1未満、0.5以下、0.2以下、0.15以下、0.1以下、0.05以下、0.01以下、0.005以下、又は、0.002以下であってよい。これらの観点から、質量比B1は、0.001～10、0.001～2、0.001～0.5、0.05～10、0.05～2、0.05～0.5、0.1～10、0.1～2、又は、0.1～0.5であってよい。

[0045] 第1実施形態に係る研磨液において、(A1)成分の含有量に対する飽和モノカルボン酸の含有量の質量比B2（飽和モノカルボン酸／(A1)成分）は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比B2は、0.001以上、0.005以上、0.01以上、0.02以上、0.05以上、0.1以上、0.5以上、0.8以上、1以上、1.5以上、2以上、5以上、又は、10以上であってよい。質量比B2は、20以下、10以下、5以下、2以下、1.5以下、1以下、0.8以下、0.5以下、0.1以下、0.05以下、0.02以下、0.015以下、又は、0.1以下であってよい。これらの観点から、質量比B2は、0.001～20、0.001～5、0.001～2、0.05～

20、0.05～5、0.05～2、1～20、1～5、又は、1～2であってよい。

[0046] 第2実施形態に係る研磨液において、(A2)成分の含有量に対する飽和モノカルボン酸の含有量の質量比B3（飽和モノカルボン酸／(A2)成分）は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比B3は、0.001以上、0.003以上、0.005以上、0.008以上、又は、0.01以上であってよい。質量比B3は、1以下、1未満、0.5以下、0.1以下、0.08以下、0.05以下、0.03以下、0.02以下、又は、0.01以下であってよい。これらの観点から、質量比B3は、0.001～1、0.001～0.5、0.001～0.1、0.005～1、0.005～0.5、0.005～0.1、0.01～1、0.01～0.5、又は、0.01～0.1であってよい。

[0047] [(C)成分：窒素含有ヒドロキシアルキル化合物]

本実施形態に係る研磨液の添加剤は、(C)成分として、ヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物（窒素含有ヒドロキシアルキル化合物；但し、(A1)成分に該当する化合物を除く）を含んでよい。(C)成分を用いることにより、研磨液と凹凸パターンにおける凸部の酸化ケイ素との相互作用を大きくすることにより凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度を得やすいと共に、ストッパ材料として使用可能な窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい。(C)成分では、窒素原子にヒドロキシアルキル基が直接結合しており、窒素原子に直接結合したアルキル基にヒドロキシ基が直接結合している。(C)成分は、窒素原子に結合したヒドロキシアルキル基として、ヒドロキシ基以外の置換基を有しないアルキル基を用いることができる。

[0048] (C)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及

び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、2つのヒドロキシアルキル基が結合した窒素原子を有する化合物を含んでよく、2つのヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物を含んでよい。

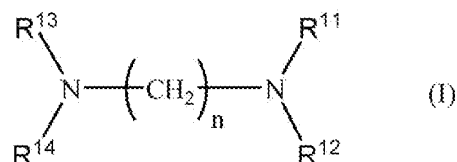
[0049] (C) 成分における一分子中の窒素原子の数は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、2～5、2～4、又は、2～3であってよい。(C) 成分における一分子中のヒドロキシ基の数は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、2～6、2～5、2～4、3～6、3～5、3～4、4～6、又は、4～5であってよい。

[0050] (C) 成分は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、窒素原子に結合するヒドロキシアルキル基として、炭素数が1～4、2～4、3～4、1～3、2～3又は1～2であるヒドロキシアルキル基を有してよい。(C) 成分は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、窒素原子に結合するヒドロキシアルキル基として、ヒドロキシ基の数が1～3又は1～2であるヒドロキシアルキル基を有してよい。

[0051] (C) 成分は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、ヒドロキシアルキル基が結合した2つの窒素原子の間にアルキレン基を有してよく、アルキレン基の炭素数は、1～4、2～4、1～3、2～3、又は、1～2であってよい。

[0052] (C) 成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記一般式 (I) で表される化合物を含んでよい。

[0053] [化4]



[式中、nは、1以上の整数であり、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を示し、R¹¹及びR¹²の一方又は両方はヒドロキシアルキル基であり、R¹³及びR¹⁴の一方又は両方はヒドロキシアルキル基である。]

[0054] nは、ヒドロキシアルキル基が結合した2つの窒素原子の間のアルキレン基の炭素数として上述した範囲であってよい。有機基は、置換又は無置換のアルキル基であってよく、ヒドロキシアルキル基であってよく、ヒドロキシアルキル基が結合した窒素原子を有する基であってよい。アルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、スルホ基、ニトロ基等が挙げられる。R¹¹、R¹²、R¹³又はR¹⁴がヒドロキシアルキル基である場合、ヒドロキシアルキル基の炭素数は、窒素原子に結合するヒドロキシアルキル基の炭素数として上述した範囲であってよい。

[0055] (C) 成分としては、エチレンジニトリロテトラエタノール (THEED : 2, 2', 2'', 2''' -エチレンジニトリロテトラエタノール (別名 : N, N, N', N' -Tetrakis (2-hydroxyethyl) ethylenediamine) 等)、エチレンジニトリロテトラプロパノール (EDTP : 1, 1', 1'', 1''' -エチレンジニトリロテトラ-2-プロパノール (別名 : N, N, N', N' -Tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine) 等)、N, N, N', N'', N''' -ペンタキス (2-ヒドロキシプロピル)

ジエチレントリアミンなどが挙げられる。(C)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、エチレンジニトリロテトラエタノール、及び、エチレンジニトリロテトラプロパノールからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、エチレンジニトリロテトラエタノールを含んでよく、エチレンジニトリロテトラプロパノールを含んでよい。(C)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、カルボキシ基を有しない化合物を含んでよい。

[0056] (C)成分の分子量は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。(C)成分の分子量は、50以上、60以上、70以上、80以上、85以上、90以上、100以上、110以上、120以上、123以上、125以上、130以上、140以上、148以上、150以上、160以上、170以上、180以上、200以上、210以上、230以上、250以上、250超、又は、280以上であってよい。(C)成分の分子量は、1000以下、1000未満、900以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、350以下、300以下、280以下、250以下、250未満、又は、240以下であってよい。これらの観点から、(C)成分の分子量は、50~1000、50~500、50~300、50~250、200~1000、200~500、200~300、200~250、250~1000、250~500、又は、250~300であってよい。

[0057] 第1実施形態に係る研磨液において、(C)成分の含有量、エチレンジニトリロテトラエタノールの含有量、又は、エチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量として、含有量C1は、ブランケットウエハにおける酸化ケ

イ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。含有量C 1は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上、0.02質量%以上、0.025質量%以上、0.03質量%以上、0.035質量%以上、0.04質量%以上、0.045質量%以上、0.05質量%以上、0.06質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、又は、0.11質量%以上であってよい。含有量C 1は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.15質量%以下、0.11質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.05質量%以下、0.045質量%以下、0.04質量%以下、0.035質量%以下、0.03質量%以下、0.025質量%以下、又は、0.02質量%以下であってよい。これらの観点から、含有量C 1は、0.001～5質量%、0.001～1質量%、0.001～0.1質量%、0.001～0.05質量%、0.01～5質量%、0.01～1質量%、0.01～0.1質量%、0.01～0.05質量%、0.02～5質量%、0.02～1質量%、0.02～0.1質量%、又は、0.02～0.05質量%であってよい。

[0058] 第2実施形態に係る研磨液において、(C)成分の含有量、エチレンジニトリロテトラエタノールの含有量、又は、エチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量として、含有量C 2は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。含有量C 2は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上、0.02質量%以上、0.025質量%以上、0.03質量%以上、0.035質量%以上、0.04質量%以上、0.045質量%以上、0.05質量%以上、0.06質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、又は、0.11質量%以上であってよい。含有量C 2は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.15質量%以下、0.11質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.05質量%以下、0.045質量%以下、0.04質量%以下、0.035質量%以下、0.03質量%以下、0.025質量%以下、又は、0.02質量%以下であってよい。これらの観点から、含有量C 2は、0.001～5質量%、0.001～1質量%、0.001～0.1質量%、0.001～0.05質量%、0.01～5質量%、0.01～1質量%、0.01～0.1質量%、0.01～0.05質量%、0.02～5質量%、0.02～1質量%、0.02～0.1質量%、又は、0.02～0.05質量%であってよい。

上、0.05質量%以上、0.06質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、0.12質量%以上、0.13質量%以上、0.15質量%以上、0.2質量%以上、又は、0.22質量%以上であってよい。含有量C2は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.22質量%以下、0.2質量%以下、0.15質量%以下、0.13質量%以下、0.12質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.05質量%以下、0.045質量%以下、0.04質量%以下、0.035質量%以下、0.03質量%以下、0.025質量%以下、又は、0.02質量%以下であってよい。これらの観点から、含有量C2は、0.001～5質量%、0.001～1質量%、0.001～0.3質量%、0.001～0.05質量%、0.01～5質量%、0.01～1質量%、0.01～0.3質量%、0.01～0.05質量%、0.02～5質量%、0.02～1質量%、0.02～0.3質量%、又は、0.02～0.05質量%であってよい。

[0059] 第1実施形態に係る研磨液において、砥粒の含有量に対する(C)成分の含有量の質量比((C)成分/砥粒)、砥粒の含有量に対するエチレンジニトリロテトラエタノールの含有量の質量比(エチレンジニトリロテトラエタノール/砥粒)、又は、砥粒の含有量に対するエチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量の質量比(エチレンジニトリロテトラプロパノール/砥粒)として、質量比C11は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比C11は、0.001以上、0.005以上、0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.05以上、0.08以上、0.1以上、0.12以上、0.15以上、0.18以上、又は、0.2以上であってよい。質量比C11は、10以下、5以下、2以下、1以下、1未満、0.5以下、0.3以下、0.2以下、0.18以下、0.15以下、

0.12以下、0.1以下、0.08以下、0.05以下、0.03以下、又は、0.02以下であってよい。これらの観点から、質量比C11は、0.001~10、0.001~1、0.001~0.3、0.001~0.1、0.01~10、0.01~1、0.01~0.3、0.01~0.1、0.02~10、0.02~1、0.02~0.3、又は、0.02~0.1であってよい。

[0060] 第2実施形態に係る研磨液において、砥粒の含有量に対する(C)成分の含有量の質量比((C)成分/砥粒)、砥粒の含有量に対するエチレンジニトリロテトラエタノールの含有量の質量比(エチレンジニトリロテトラエタノール/砥粒)、又は、砥粒の含有量に対するエチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量の質量比(エチレンジニトリロテトラプロパノール/砥粒)として、質量比C21は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比C21は、0.001以上、0.005以上、0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.04以上、0.05以上、0.06以上、0.08以上、0.1以上、0.13以上、0.15以上、0.2以上、又は、0.22以上であってよい。質量比C21は、10以下、5以下、2以下、1以下、1未満、0.5以下、0.3以下、0.25以下、0.22以下、0.2以下、0.15以下、0.13以下、0.1以下、0.08以下、0.06以下、0.05以下、0.04以下、0.03以下、又は、0.02以下であってよい。これらの観点から、質量比C21は、0.001~10、0.001~1、0.001~0.3、0.001~0.2、0.01~10、0.01~1、0.01~0.3、0.01~0.2、0.03~10、0.03~1、0.03~0.3、又は、0.03~0.2であってよい。

[0061] 第1実施形態に係る研磨液において、(A1)成分の含有量に対する(C)成分の含有量の質量比((C)成分/(A1)成分)、(A1)成分の含

有量に対するエチレンジニトリロテトラエタノールの含有量の質量比（エチレンジニトリロテトラエタノール／（A1）成分）、又は、（A1）成分の含有量に対するエチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量の質量比（エチレンジニトリロテトラプロパノール／（A1）成分）として、質量比C12は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比C12は、0.01以上、0.05以上、0.1以上、0.15以上、0.2以上、0.3以上、0.5以上、0.6以上、0.8以上、0.85以上、0.9以上、1以上、1超、1.1以上、1.2以上、1.4以上、又は、1.5以上であってよい。質量比C12は、10以下、8以下、5以下、2以下、1.5以下、1.4以下、1.2以下、1.1以下、1以下、1未満、0.9以下、0.85以下、0.8以下、0.6以下、0.5以下、0.3以下、0.2以下、0.15以下、又は、0.1以下であってよい。これらの観点から、質量比C12は、0.01～10、0.01～2、0.01～1、0.01～0.5、0.05～10、0.05～2、0.05～1、0.05～0.5、0.15～10、0.15～2、0.15～1、又は、0.15～0.5であってよい。

[0062] 第2実施形態に係る研磨液において、（A2）成分の含有量に対する（C）成分の含有量の質量比（（C）成分／（A2）成分）、（A2）成分の含有量に対するエチレンジニトリロテトラエタノールの含有量の質量比（エチレンジニトリロテトラエタノール／（A2）成分）、又は、（A2）成分の含有量に対するエチレンジニトリロテトラプロパノールの含有量の質量比（エチレンジニトリロテトラプロパノール／（A2）成分）として、質量比C22は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、及び、窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比C22は、0.01以上、0.05以上、0.1以上、0.15以上、0

． 2 以上、 0． 2 5 以上、 0． 3 以上、 0． 5 以上、 0． 6 以上、 0． 6 5 以上、 0． 7 以上、 0． 8 以上、 1 以上、 1 超、又は、 1． 1 以上であってよい。質量比 C 2 2 は、 1 0 以下、 8 以下、 5 以下、 2 以下、 1． 5 以下、 1． 2 以下、 1． 1 以下、 1 以下、 1 未満、 0． 8 以下、 0． 7 以下、 0． 6 5 以下、 0． 6 以下、 0． 5 以下、 0． 3 以下、 0． 2 5 以下、 0． 2 以下、 0． 1 5 以下、 0． 1 以下、又は、 0． 0 8 以下であってよい。これらの観点から、質量比 C 2 2 は、 0． 0 1 ～ 1 0、 0． 0 1 ～ 2、 0． 0 1 ～ 1、 0． 0 1 ～ 0． 8、 0． 1 ～ 1 0、 0． 1 ～ 2、 0． 1 ～ 1、 0． 1 ～ 0． 8、 0． 2 ～ 1 0、 0． 2 ～ 2、 0． 2 ～ 1、又は、 0． 2 ～ 0． 8 であってよい。

[0063] [(D) 成分： 1 m M の水溶液の p H が 3． 7 以上の化合物]

本実施形態に係る研磨液の添加剤は、(D) 成分として、 1 m M (ミリモル濃度) の水溶液の p H が 3． 7 以上の化合物 (但し、(A 1) 成分に該当する化合物を除く) を含んでよい。(D) 成分としては、後述の (E) 成分にも該当する化合物を用いることができる。(D) 成分を用いることにより、研磨液と凹凸パターンにおける凸部の酸化ケイ素との相互作用を大きくすることにより凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度を得やすい。複数段階で酸解離可能な化合物は複数の p K a を有するため、p K a に基づいて有効な化合物を選定することが煩雑であるものの、化合物が 1 m M の水溶液において与える p H に基づき化合物を選定することでこのような煩雑さを回避できる。

[0064] (D) 成分の 1 m M の水溶液の p H は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。(D) 成分の 1 m M の水溶液の p H は、 3． 7 以上、 3． 8 以上、 4． 0 以上、 4． 5 以上、 5． 0 以上、 5． 0 超、 5． 4 以上、 5． 5 以上、 5． 6 以上、 5． 8 以上、 5． 9 以上、 6． 0 以上、 6． 2 以上、 6． 5 以上、 6． 7 以上、 7． 0 以上、 7． 2 以上、 7． 5 以上、 8． 0 以上、 8． 5 以上、 8． 6 以上、 9． 0 以上、 9． 2 以上、 9． 4 以上、 9． 5 以上、 9． 8 以上、 1 0． 0 以上、

又は、10.2以上であってよい。(D)成分の1mMの水溶液のpHは、14.0以下、13.0以下、12.0以下、11.0以下、10.5以下、10.2以下、10.0以下、9.8以下、9.5以下、9.4以下、9.2以下、9.0以下、8.6以下、8.5以下、8.0以下、7.5以下、7.2以下、7.0以下、6.7以下、6.5以下、6.2以下、6.0以下、5.9以下、5.8以下、5.6以下、5.5以下、又は、5.4以下であってよい。これらの観点から、(D)成分の1mMの水溶液のpHは、3.7~14.0、3.7~12.0、3.7~11.0、5.0~14.0、5.0~12.0、5.0~11.0、8.0~14.0、8.0~12.0、8.0~11.0、10.0~14.0、10.0~12.0、又は、10.0~11.0であってよい。(D)成分の1mMの水溶液は、(D)成分及び水からなる混合物である。

[0065] (D)成分としては、アミノ酸、ピリジン化合物(ピリジン環を有する化合物)、イミダゾール化合物(イミダゾール環を有する化合物)、ピラゾール化合物(ピラゾール環を有する化合物)、トリアゾール化合物(トリアゾール環を有する化合物)、アミノ基及びベンゼン環を含有する化合物、トリエタノールアミン(2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール等)などが挙げられる。

[0066] アミノ酸としては、ヒスチジン(L-ヒスチジン等)、リシン、アルギニン、グルタミン(L-グルタミン等)、グルタミン酸(L-グルタミン酸等)、プロリン(L-プロリン等)、ビシン、システイン(L-システイン等)、アラニン(L-アラニン等)、セリン(L-セリン等)、アミノ酢酸(グリシン)、チロシン(L-チロシン等)、フェニルアラニンなどが挙げられる。アミノ酸は、塩基性アミノ酸であってよく、芳香族アミノ酸であってよい。ピリジン化合物としては、ピリジン、ヒドロキシピリジン(3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン等)、ピリジンカルボン酸(ニコチン酸、ピコリン酸等)、メチルピリジン(2-メチルピリジン等)、アセチルピリジン(2-アセチルピリジン等)、ピリジンエタノール(2-ピリ

ジンエタノール等)、アミノピリジン(3-アミノピリジン等)などが挙げられる。イミダゾール化合物としては、イミダゾール、メチルイミダゾール(2-メチルイミダゾール等)、ジメチルイミダゾール(1, 2-ジメチルイミダゾール等)などが挙げられる。ピラゾール化合物としては、ピラゾール、メチルピラゾール等が挙げられる。トリアゾール化合物としては、トリアゾール(1, 2, 4-トリアゾール等)、アミノトリアゾール(3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール等)などが挙げられる。アミノ基及びベンゼン環を含有する化合物としては、アミノベンゼン(アニリン)、アントラニル酸等が挙げられる。

[0067] (D)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、アミノ酸、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、トリアゾール化合物、アミノ基及びベンゼン環を含有する化合物、並びに、トリエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、ヒスチジン、アミノ酢酸、ヒドロキシピリジン、ピリジンエタノール、イミダゾール、メチルイミダゾール、及び、トリエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。本実施形態に係る研磨液の添加剤は、ヒドロキシピリジンを含む態様、又は、トリエタノールアミンを含む態様であってよい。(D)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、芳香族ポリオキシアルキレン化合物(芳香環及びポリオキシアルキレン鎖を有する化合物)に該当しない化合物を含んでよく、芳香環を有さない化合物を含んでよく、ポリオキシアルキレン鎖を有さない化合物を含んでよい。

[0068] (D)成分の分子量は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。(D)成分の分子量は、50以上、60以上、70以上、80以上、85以上、90以上、100以上、110以

上、120以上、123以上、125以上、130以上、140以上、148以上、又は、150以上であってよい。(D)成分の分子量は、1000以下、1000未満、900以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、350以下、300以下、280以下、250以下、250未満、240以下、230以下、210以下、200以下、180以下、170以下、160以下、150以下、148以下、140以下、130以下、125以下、123以下、120以下、110以下、100以下、90以下、85以下、80以下、又は、70以下であってよい。これらの観点から、(D)成分の分子量は、50~1000、50~500、50~200、50~100、60~1000、60~500、60~200、60~100、80~1000、80~500、80~200、又は、80~100であってよい。

[0069] (D)成分の含有量は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。(D)成分の含有量は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上、0.02質量%以上、0.025質量%以上、0.03質量%以上、0.035質量%以上、0.04質量%以上、0.05質量%以上、0.06質量%以上、0.08質量%以上、0.1質量%以上、0.15質量%以上、0.2質量%以上、又は、0.3質量%以上であってよい。(D)成分の含有量は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.4質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.15質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.05質量%以下、0.04質量%以下、0.035質量%以下、0.03質量%以下、0.025質量%以下、又は、0.02質量%以下であってよい。これらの観点から、(D)成分の含有量は、0.01~5質量%、0.01~1質量%、0.01~0.1質量%、0.01~0.05質量%、0.02~5質量%、0.02~1質量%、0

、0.02～0.1質量%、0.02～0.05質量%、0.03～5質量%、0.03～1質量%、0.03～0.1質量%、又は、0.03～0.05質量%であってよい。(D)成分の含有量は、(D)成分及び(E)成分に該当する化合物の含有量も含む(以下同様)。

[0070] 砥粒の含有量に対する(D)成分の含有量の質量比D1((D)成分/砥粒)は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比D1は、0.001以上、0.005以上、0.01以上、0.05以上、0.08以上、0.1以上、0.11以上、0.12以上、0.15以上、0.16以上、0.2以上、0.3以上、0.5以上、1以上、又は、1超であってよい。質量比D1は、10以下、5以下、2以下、1以下、1未満、0.5以下、0.3以下、0.2以下、0.16以下、0.15以下、0.12以下、0.11以下、0.1以下、又は、0.08以下であってよい。これらの観点から、質量比D1は、0.001～10、0.001～1、0.001～0.2、0.01～10、0.01～1、0.01～0.2、0.1～10、0.1～1、又は、0.1～0.2であってよい。

[0071] (A1)成分の含有量に対する(D)成分の含有量の質量比D2((D)成分/(A1)成分)は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比D2は、0.01以上、0.05以上、0.1以上、0.3以上、0.5以上、0.6以上、0.8以上、0.85以上、0.9以上、1以上、1超、1.1以上、1.2以上、1.4以上、1.5以上、2以上、5以上、又は、8以上であってよい。質量比D2は、10以下、8以下、5以下、2以下、1.5以下、1.4以下、1.2以下、1.1以下、1以下、1未満、0.9以下、0.85以下、0.8以下、又は、0.6以下であってよい。これらの観点から、質量比D2は、0.01～10、0.01～2、0.01～1.2、0.1～10、0.

1～2、0.1～1.2、0.8～1.0、0.8～2、又は、0.8～1.2であってよい。

[0072] [(E)成分：カルボキシ基、カルボン酸塩基、アミノ基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する環状化合物]

本実施形態に係る研磨液の添加剤は、(E)成分(但し、(A1)成分又は(A2)成分に該当する化合物を除く)を含んでよい。(E)成分を用いることにより、研磨液と凹凸パターンにおける凸部の酸化ケイ素との相互作用を大きくすることにより凸部の酸化ケイ素の高い研磨速度を得やすい。(E)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、カルボキシ基及びカルボン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有してよい。(E)成分としては、(D)成分にも該当する化合物を用いることができる。カルボン酸塩基の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩などが挙げられる。

[0073] (E)成分は、芳香環、複素環(芳香環を除く)及び脂環からなる群より選ばれる少なくとも一種を有することができる。芳香環は、複素芳香環であってよい。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、キノリン環等が挙げられる。(E)成分は、ベンゼン環とは異なる芳香環を有してよい。

[0074] (E)成分は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、芳香族化合物(芳香環を有する化合物)を含んでよく、芳香族カルボン酸(カルボキシ基を有する芳香族化合物)及び芳香族カルボン酸塩(カルボン酸塩基を有する芳香族化合物)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。(E)成分は、芳香族アミノカルボン酸(アミノ安息香酸、アミノベンゼンスルホン酸等)、芳香族オキシカルボン酸(芳香族ヒドロキシカルボン酸。芳香族アミノカルボン酸を除く)、アミノ基及びヒドロキシ基を有さない芳香族カルボン酸(キノリンカルボン酸、ピリジンカルボン酸等)

、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、芳香族アミノカルボン酸、キノリンカルボン酸、ピリジンカルボン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0075] (E) 成分は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、安息香酸、安息香酸誘導体、ヒドロキシフェニル酢酸、アルキルサリチル酸、フタル酸、フタル酸誘導体、キノリン誘導体、ピリジン誘導体、アミノベンゼンスルホン酸、これらの塩及びサリチルアルドキシムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0076] 安息香酸誘導体は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、ヒドロキシ安息香酸及びアミノ安息香酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。ヒドロキシ安息香酸としては、サリチル酸（2-ヒドロキシ安息香酸）、4-ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。アミノ安息香酸としては、アントラニル酸等が挙げられる。ヒドロキシフェニル酢酸としては、マンデル酸等が挙げられる。アルキルサリチル酸としては、メチルサリチル酸（例えば3-メチルサリチル酸）等が挙げられる。フタル酸誘導体は、アルキルフタル酸、アミノフタル酸、及び、スルホフタル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。アルキルフタル酸としては、メチルフタル酸（例えば4-メチルフタル酸）等が挙げられる。アミノフタル酸としては、4-アミノフタル酸等が挙げられる。スルホフタル酸としては、4-スルホフタル酸等が挙げられる。キノリン誘導体は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、キノリンカルボン酸を含んでよい。キノリンカルボン酸としては、キナルジン酸等が挙げられる。ピリジン誘導体は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、ピリジンカルボン酸を含んでよい。ピリジンカルボン酸としては、ニコチン

酸等が挙げられる。アミノベンゼンスルホン酸としては、オルタニル酸等が挙げられる。(E)成分は、キナルジン酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む態様、又は、アントラニル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む態様であってよい。

[0077] (E)成分は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、アミノ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、キノリン誘導体及びピリジン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0078] (E)成分の分子量は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。(E)成分の分子量は、80以上、90以上、100以上、110以上、120以上、125以上、130以上、135以上、138以上、140以上、150以上、160以上、又は、170以上であってよい。(E)成分の分子量は、1000以下、1000未満、900以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、300以下、250以下、200以下、180以下、170以下、160以下、150以下、140以下、138以下、135以下、130以下、又は、125以下であってよい。これらの観点から、(E)成分の分子量は、80~1000、80~200、80~150、100~1000、100~200、100~150、120~1000、120~200、120~150、130~1000、130~200、又は、130~150であってよい。

[0079] (E)成分の含有量は、ブラケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。(E)成分の含有量は、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.015質量%以上、0.02質量%以上、0.025質量%以上、0.03質量%以上、0.035質量%以上、0.04質量%以上、

0.05質量%以上、0.06質量%以上、又は、0.08質量%以上であってよい。(E)成分の含有量は、5質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、0.06質量%以下、0.05質量%以下、又は、0.04質量%以下であってよい。これらの観点から、(E)成分の含有量は、0.001~5質量%、0.001~1質量%、0.001~0.1質量%、0.001~0.05質量%、0.01~5質量%、0.01~1質量%、0.01~0.1質量%、0.01~0.05質量%、0.03~5質量%、0.03~1質量%、0.03~0.1質量%、又は、0.03~0.05質量%であってよい。(E)成分の含有量は、(D)成分及び(E)成分に該当する化合物の含有量も含む(以下同様)。

[0080] 砥粒の含有量に対する(E)成分の含有量の質量比E1((E)成分/砥粒)は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比E1は、0.01以上、0.03以上、0.04以上、0.05以上、0.08以上、0.1以上、0.12以上、0.15以上、又は、0.16以上であってよい。質量比E1は、1以下、1未満、0.8以下、0.6以下、0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.25以下、0.2以下、0.16以下、0.15以下、0.12以下、0.1以下、又は、0.08以下であってよい。これらの観点から、質量比E1は、0.01~1、0.01~0.5、0.01~0.2、0.01~0.1、0.05~1、0.05~0.5、0.05~0.2、0.05~0.1、0.1~1、0.1~0.5、又は、0.1~0.2であってよい。

[0081] (A1)成分の含有量に対する(E)成分の含有量の質量比E2((E)成分/(A1)成分)は、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、下記の範囲であってよい。質量比E2は、0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上、0.6以上、0.8以上、又は

、1以上であってよい。質量比E2は、10以下、5以下、3以下、2以下、1.5以下、1.2以下、1以下、0.8以下、又は、0.6以下であってよい。これらの観点から、質量比E2は、0.1～10、0.1～3、0.1～2、0.1～1、0.3～10、0.3～3、0.3～2、0.3～1、1～10、1～3、又は、1～2であってよい。

[0082] [その他の添加剤]

本実施形態に係る研磨液の添加剤は、所望とする特性に合わせて他の成分（上述の各成分に該当しない成分）を更に含んでよい。このような成分としては、非イオン性ポリマ；カチオン性化合物；後述するpH調整剤；エタノール、アセトン等の極性溶媒；環状モノカルボン酸などが挙げられる。

[0083] 本実施形態に係る研磨液は、分子量が100000以下であり且つヒドロキシ基を4個以上有する化合物aを含有してよく、化合物aを含有してなくてよい。化合物aの含有量は、研磨液の全質量を基準として、0.01質量%以下、0.01質量%未満、0.001質量%以下、0.0001質量%以下、又は、実質的に0質量%であってよい。本実施形態に係る研磨液は、アミノ基を4個以上有する化合物bを含有してよく、化合物bを含有してなくてよい。化合物bの含有量は、研磨液の全質量を基準として、0.001質量%以下、0.001質量%未満、0.0001質量%以下、0.00001質量%以下、又は、実質的に0質量%であってよい。化合物bの含有量に対する化合物aの含有量の質量比（化合物a／化合物b）は、0.10以下、又は、0.10未満であってよい。

[0084] (水)

水は、特に制限されるものではないが、脱イオン水、イオン交換水及び超純水からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0085] (pH)

本実施形態に係る研磨液のpHは、研磨液の含有成分の添加効果が得られやすいこと等の観点から、4.0を超える。pHは、砥粒の凝集等を抑制しやすい観点、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエ

ハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点、ストップパ材料として使用可能な窒化ケイ素の研磨速度を抑制しやすい観点、及び、上記添加剤を添加した効果が得られやすい観点から、12.0以下、11.0以下、10.5以下、10.5未満、10.0以下、10.0未満、9.5以下、9.0以下、9.0未満、8.5以下、8.0以下、8.0未満、7.5以下、7.0以下、7.0未満、6.5以下、6.0以下、6.0未満、5.5以下、5.5未満、5.0以下、4.8以下、4.7以下、4.6以下、4.5以下、4.4以下、4.3以下、4.2以下、又は、4.1以下であってよい。pHは、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対してパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の高い研磨速度比が得られやすい観点から、4.1以上、4.2以上、4.3以上、4.4以上、4.5以上、4.6以上、4.7以上、4.8以上、5.0以上、5.5以上、5.5超、6.0以上、6.0超、6.5以上、7.0以上、又は、7.0超であってよい。これらの観点から、pHは、4.0超12.0以下、4.0超9.0未満、4.0超8.0以下、4.0超5.5以下、4.0超5.0以下、4.3～12.0、4.3以上9.0未満、4.3～8.0、4.3～5.5、4.3～5.0、4.5～12.0、4.5以上9.0未満、4.5～8.0、4.5～5.5、又は、4.5～5.0であってよい。pHは、実施例に記載の方法により測定できる。

[0086] pHは、添加剤として使用する化合物の種類によって変化し得るため、pHを上記の範囲に調整するためにpH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、特に制限はないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸等の酸；水酸化ナトリウム、アンモニア（例えばアンモニア水）、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基などが挙げられる。飽和モノカルボン酸、アミノ酢酸等の上述の添加剤をpH調整に用いてもよい。なお、生産性を向上させる観点から、pH調整剤を使用することなく研磨液を調製し、この研磨液をそのままCMPに適用してもよい。

[0087] <研磨液の調製法及び使用法>

本実施形態に係る研磨液は、(a) 通常タイプ、(b) 濃縮タイプ及び(c) 複数液タイプ（例えば2液タイプ。CMP用研磨液セット）に分類でき、タイプによってそれぞれ調製法及び使用法が相違する。(a) 通常タイプは、研磨時に希釈等の前処理をせずにそのまま使用できる研磨液である。(b) 濃縮タイプは、保管又は輸送の利便性を考慮し、(a) 通常タイプと比較して含有成分を濃縮した研磨液である。(c) 複数液タイプは、保管時又は輸送時には、含有成分を複数の液に分けた状態（例えば、一定の成分を含む第1の液と、他の成分を含む第2の液とに分けた状態）としておき、使用に際してこれらの液を混合して使用する研磨液である。

[0088] (a) 通常タイプは、主な分散媒である水に砥粒及び添加剤を溶解又は分散させることによって得ることができる。例えば、研磨液100質量部に対して砥粒の含有量0.5質量部及び添加剤の含有量0.1質量部である研磨液1000gを調製するには、研磨液全量に対して砥粒5g及び添加剤1gとなるように配合量を調整すればよい。

[0089] 研磨液の調製は、例えば、攪拌機、ホモジナイザ、超音波分散機、湿式ボールミル等を使用して行うことができる。なお、砥粒の平均粒径が所望の範囲となるように、研磨液の調製過程において砥粒を微粒子化する処理を行ってもよい。砥粒の微粒子化処理は、沈降分級法、又は、高圧ホモジナイザを用いた方法によって実施できる。沈降分級法は、砥粒を含むスラリーを遠心分離機で強制的に沈降させる工程と、上澄み液のみ取り出す工程とを有する方法である。一方、高圧ホモジナイザを用いた方法は、分散媒中の砥粒同士を高圧で衝突させる方法である。

[0090] (b) 濃縮タイプは、使用直前に含有成分が所望の含有量となるように水で希釈される。希釈後には、(a) 通常タイプと同程度の液状特性（pH、砥粒の粒径等）及び研磨特性（酸化ケイ素の研磨速度、酸化ケイ素と窒化ケイ素との研磨選択比等）が得られるまで、任意の時間にわたって攪拌を行ってもよい。このような(b) 濃縮タイプでは、濃縮の度合いに応じて容積が小さくなるため、保管及び輸送にかかるコストを減らすことができる。

[0091] 濃縮倍率は、1.5倍以上、2倍以上、3倍以上、又は、5倍以上であってよい。濃縮倍率が1.5倍以上であると、1.5倍未満の場合と比較して保管及び輸送に関するメリットが得られやすい傾向にある。濃縮倍率は、40倍以下、20倍以下、又は、15倍以下であってよい。濃縮倍率が40倍以下であると、40倍を超える場合と比較して砥粒の凝集を抑制しやすい傾向にある。

[0092] (c) 複数液タイプは、各液（第1の液、第2の液等）を適切に分けることで、(b) 濃縮タイプと比較して砥粒の凝集等を回避できるという利点がある。ここで、各液にそれぞれ含有せしめる成分は任意である。(c) 複数液タイプ（CMP用研磨液セット）は、第1の液（スラリー）と第2の液（添加液）とを混合して研磨液を得るための研磨液セットである。(c) 複数液タイプでは、CMP用研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、第1の液が、砥粒と、水と、を含み、第2の液が、添加剤の少なくとも一種と、水と、を含む。(c) 複数液タイプの第1の態様では、第1の液が、砥粒と、水と、を含み、第2の液が、(A1)成分及び(A2)成分からなる群より選ばれる少なくとも一種と、(B)成分と、水と、を含む。

(c) 複数液タイプの第2の態様では、第1の液が、砥粒と、(A1)成分及び(A2)成分からなる群より選ばれる少なくとも一種と、水と、を含み、第2の液が、(B)成分と、水と、を含む。(c) 複数液タイプの第3の態様では、第1の液が、砥粒と、(A1)成分及び(A2)成分のうち的一方と、(B)成分と、水と、を含み、第2の液が、(A1)成分及び(A2)成分のうち他方と、水と、を含む。(c) 複数液タイプの第4の態様では、第1の液が、砥粒と、(B)成分と、水と、を含み、第2の液が、(A1)成分及び(A2)成分からなる群より選ばれる少なくとも一種と、水と、を含む。第1の液及び第2の液は、必要に応じて配合される他の成分を含んでよい。この場合、第1の液における砥粒の分散性を高めるため、任意の酸又はアルカリを第1の液に配合し、pH調整を行ってもよい。

[0093] (c) 複数液タイプの研磨液は、混合すると、砥粒の凝集等によって研磨

特性が比較的短時間で低下する傾向にある成分の組み合わせの場合に有用である。なお、保管及び輸送にかかるコスト削減の観点から、各液（第1の液、第2の液等）の少なくとも一つを濃縮タイプとしてもよい。この場合、研磨液を使用する際に、各液と水とを混合すればよい。各液の濃縮倍率及びpHは任意であり、最終的な混合物が液状特性及び研磨特性の点で（a）通常タイプの研磨液と同程度とできればよい。

[0094] <研磨方法>

本実施形態に係る研磨方法は、本実施形態に係る研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を含む。研磨工程で用いられる研磨液は、上述の研磨液セットにおける第1の液と第2の液とを混合して得られる研磨液であってもよい。すなわち、本実施形態に係る研磨方法は、上述の研磨液セットにおける第1の液と第2の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を含んでよい。

[0095] 本実施形態に係る研磨方法は、各成分の含有量、pH等が調整された研磨液を使用し、表面に酸化ケイ素膜を有する基体をCMP技術によって平坦化できる。本実施形態に係る研磨方法は、ILD膜の研磨のように、高速、高平坦性且つ低研磨傷が求められる研磨に適しており、短時間で多くのILD膜を研磨する用途に適している。本実施形態に係る研磨方法の一態様によれば、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素の研磨速度の向上効果及び面内均一性の向上効果を効率的に得ることができる。本実施形態に係る研磨方法の一態様によれば、本実施形態に係る研磨液を用いるため、砥粒の凝集を抑制しつつ、十分に高い研磨速度を達成しながら研磨傷の発生を低減することができる。

[0096] 研磨工程は、本実施形態に係る研磨液を基体と研磨部材（研磨用の部材。研磨パッド等）との間に供給して、研磨部材により基体を研磨する工程であってもよい。本実施形態に係る研磨方法は、酸化ケイ素膜を表面に有する基体の研磨に適している。そのため、被研磨面は酸化ケイ素を含んでよく、研磨工程は、表面に酸化ケイ素膜を有する基体における酸化ケイ素膜と研磨部材

との間に、本実施形態に係る研磨液を供給して、研磨部材により酸化ケイ素膜を研磨する工程であってよい。

[0097] 本実施形態に係る研磨方法は、被研磨面が、凸部（L i n e部）及び凹部（S p a c e部）から構成される凹凸パターンを有し、凸部が酸化ケイ素を含む態様であってもよい。凹凸パターンにおける凸部の幅は、 $30\mu\text{m}$ 以下、又は、 $20\mu\text{m}$ 以下であってよい。凹凸パターンにおける凸部の幅は、 $10\mu\text{m}$ 以上、又は、 $20\mu\text{m}$ 以上であってよい。凹凸パターンにおける凸部の幅及び凹部の幅の合計は、 $200\mu\text{m}$ 以下、又は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってよい。凹凸パターンにおける凸部の幅及び凹部の幅の合計は、 $80\mu\text{m}$ 以上、又は、 $100\mu\text{m}$ 以上であってよい。

[0098] 本実施形態に係る研磨方法は、デバイスの製造過程において、表面に酸化ケイ素膜を有する基体を研磨することに適している。デバイスとしては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体；DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティク・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリ等の記憶素子；マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子；MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子；混成集積回路（ハイブリッドIC）；発光ダイオード；電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。

[0099] 本実施形態に係る研磨液の一態様によれば、被研磨面の凹凸形状に大きく依存することなく高い研磨速度を達成できる。そのため、当該研磨液を用いた研磨方法は、従来の研磨液を用いた方法では高い研磨速度を達成することが困難であった基体に対しても適用できる。

[0100] 本実施形態に係る研磨方法は、表面に段差（凹凸）を有する被研磨面の平

平坦化に適している。このような被研磨面を有する基体としては、例えば、ロジック用の半導体デバイスが挙げられる。また、本実施形態に係る研磨方法は、上から見たときに凹部又は凸部がT字形状又は格子形状になっている部分を含む表面を研磨するのに適している。例えば、本実施形態に係る研磨方法は、メモリセルを有する半導体デバイス（DRAM、フラッシュメモリ等）の表面に設けられた酸化ケイ素膜も高い速度で研磨できる。これらは、従来のCMP用研磨液を用いた方法では高い研磨速度を達成することが困難であったものであり、本実施形態に係る研磨液の一態様が、被研磨面の凹凸形状に大きく依存することなく、高い研磨速度を達成できることを示している。

[0101] 基体は、酸化ケイ素膜のみを表面に有する基体に限らず、酸化ケイ素膜の他に窒化ケイ素膜、多結晶シリコン膜等を表面に更に有する基体であってもよい。基体は、所定の配線を有する配線板上に、酸化ケイ素、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜；ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、Ta₂N等を主として含有する膜などを有する基体であってもよい。

[0102] 以下、本実施形態に係る研磨方法を含むプロセスの一例として、CMPによってILD膜（層間絶縁膜）構造を形成するプロセスについて説明する。図1は、ILD膜を研磨する過程を示す模式断面図であり、配線間にILD膜を形成する過程を示している。図1（a）は、研磨前の基体を示す模式断面図である。図1（b）は、研磨後の基体を示す模式断面図である。

[0103] 図1（a）に示すように、研磨前の基体100では、所定の下部配線（図示せず）を有する下部基板（図示せず）上に、ILD膜10を介して配線20が形成され、この配線20を覆うように酸化ケイ素膜30が形成されている。酸化ケイ素膜30は、配線20が形成されたILD膜10上に形成されているため、配線20上の部分がそれ以外の部分よりも高くなっており、これによって酸化ケイ素膜30の表面に段差Dが生じている。配線20は、ILD膜10を貫くように形成されたコンタクトプラグ40によって下部配線等と接続されている。

- [0104] I L D膜構造を形成する過程では、段差Dを解消するため、酸化ケイ素膜30の表面において部分的に突出した不要な箇所をCMPによって優先的に除去する。酸化ケイ素膜30を研磨するには、酸化ケイ素膜30の表面と研磨部材とが当接するように研磨部材上に基体100を配置し、この研磨部材によって酸化ケイ素膜30の表面を研磨する。より具体的には、研磨定盤の研磨部材に酸化ケイ素膜30の被研磨面（表面）側を押し当て、被研磨面と研磨部材との間に研磨液を供給しながら、両者を相対的に動かすことによって酸化ケイ素膜30を研磨する。これにより、段差Dが解消され、最終的に、図1（b）に示すように、酸化ケイ素膜30の表面における配線20の部分の高さとそれ以外の部分の高さとがほぼ同じとなり、平坦な表面を有する酸化ケイ素膜30（I L D膜）を有する基体100aが得られる。
- [0105] 研磨に用いる研磨装置としては、例えば、基体を保持するホルダーと、研磨パッドが貼り付けられる研磨定盤と、研磨パッド上に研磨液を供給する手段とを備える装置を用いることができる。研磨装置としては、株式会社荏原製作所製の研磨装置（型番：E P O - 1 1 1、E P O - 2 2 2、F - R E X 2 0 0 及び F - R E X 3 0 0）、アプライドマテリアル製の研磨装置（商品名：M i r r a 3 4 0 0 及び R e f l e x i o n）等が挙げられる。研磨パッドの構成材料としては、特に制限はなく、例えば、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等を使用することができる。また、研磨パッドは、研磨液が溜まるような溝加工が施されていてよい。
- [0106] 研磨条件としては、特に制限はないが、基体が飛び出さないようにする観点から、研磨定盤の回転速度は 200 min^{-1} 以下であってよい。基体にかける圧力（加工荷重）は、被研磨面の研磨傷を抑制しやすい観点から、 100 kPa 以下であってよい。研磨している間は、ポンプ等によって研磨パッドに研磨液を連続的に供給してよい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていてよい。研磨終了後、流水中で基体を十分に洗浄した後、スピンドライヤ等を用いて、基体に付着した水滴を払い落としてから乾燥させてよい。

[0107] 以上のとおりに研磨することによって、表面の凹凸を解消し、基体全面にわたって平滑な面を得ることができる。また、膜の形成、及び、この膜を研磨する工程を所定の回数繰り返すことによって、所望の層数を有する構造体を製造することができる。

[0108] このようにして得られた基体（構造体）は、種々の電子部品として使用することができる。電子部品の具体例としては、半導体素子；フォトマスク、レンズ、プリズム等の光学ガラス；ITO等の無機導電膜；ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路；光ファイバーの端面；シンチレータ等の光学用単結晶；固体レーザー単結晶；青色レーザーLED用サファイヤ基板；SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶；磁気ディスク用ガラス基板；磁気ヘッドなどが挙げられる。

[0109] <製造方法等>

本実施形態に係る部品の製造方法は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体（被研磨部材）を用いて部品を得る部品作製工程を備える。本実施形態に係る部品は、本実施形態に係る部品の製造方法により得られる部品である。本実施形態に係る部品は、特に限定されないが、電子部品（例えば、半導体パッケージ等の半導体部品）であってよく、ウエハ（例えば半導体ウエハ）であってよく、チップ（例えば半導体チップ）であってよい。本実施形態に係る部品の製造方法の一態様として、本実施形態に係る電子部品の製造方法では、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体を用いて電子部品を得る。本実施形態に係る部品の製造方法の一態様として、本実施形態に係る半導体部品の製造方法では、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体を用いて半導体部品（例えば半導体パッケージ）を得る。本実施形態に係る部品の製造方法は、部品作製工程の前に、本実施形態に係る研磨方法により基体を研磨する研磨工程を備えてよい。

[0110] 本実施形態に係る部品の製造方法は、部品作製工程の一態様として、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体（被研磨部材）を個片化する個片化工程を備えてよい。個片化工程は、例えば、本実施形態に係る研磨方法

により研磨されたウエハ（例えば半導体ウエハ）をダイシングしてチップ（例えば半導体チップ）を得る工程であってよい。本実施形態に係る部品の製造方法の一態様として、本実施形態に係る電子部品の製造方法は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体を個片化することにより電子部品（例えば半導体部品）を得る工程を備えてよい。本実施形態に係る部品の製造方法の一態様として、本実施形態に係る半導体部品の製造方法は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体を個片化することにより半導体部品（例えば半導体パッケージ）を得る工程を備えてよい。

[0111] 本実施形態に係る部品の製造方法は、部品作製工程の一態様として、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体（被研磨部材）と他の被接続体とを接続（例えば電氣的に接続）する接続工程を備えてよい。本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体に接続される被接続体は、特に限定されず、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体であってよく、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体とは異なる被接続体であってよい。接続工程では、基体と被接続体とを直接接続（基体と被接続体とが接触した状態で接続）してよく、他の部材（導電部材等）を介して基体と被接続体とを接続してよい。接続工程は、個片化工程の前、個片化工程の後、又は、個片化工程の前後に行うことができる。

[0112] 接続工程は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体の被研磨面と、被接続体と、を接続する工程であってよく、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体の接続面と、被接続体の接続面と、を接続する工程であってよい。基体の接続面は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された被研磨面であってよい。接続工程により、基体及び被接続体を備える接続体を得ることができる。接続工程では、基体の接続面が金属部を有する場合、金属部に被接続体を接触させてよい。接続工程では、基体の接続面が金属部を有すると共に被接続体の接続面が金属部を有する場合、金属部同士を接触させてよい。金属部は、銅を含んでよい。

[0113] 本実施形態に係るデバイス（例えば、半導体デバイス等の電子デバイス）

は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体、及び、本実施形態に係る部品からなる群より選ばれる少なくとも一種を備える。

実施例

[0114] 以下、本開示を実施例により更に詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0115] <酸化セリウム粉末の作製>

炭酸セリウム水和物 40 kg をアルミナ製容器 10 個に分けて入れ、それぞれ 830℃ で 2 時間、空气中で焼成して黄白色の粉末を計 20 kg 得た。この粉末について X 線回折法で相同定を行い、当該粉末が多結晶体の酸化セリウムを含むことを確認した。焼成によって得られた粉末の粒径を SEM で観察したところ、20～100 μm の範囲であった。次いで、ジェットミルを用いて酸化セリウム粉末 20 kg の乾式粉碎を行うことにより酸化セリウム粉末を得た。粉碎後の酸化セリウム粉末の比表面積は 9.4 m²/g であった。比表面積の測定は BET 法によって実施した。

[0116] <スラリの調製>

上記で得られた酸化セリウム粉末 15.0 kg 及び脱イオン水 84.5 kg を容器内に入れて混合した。次に、1 M (mol/L、約 6 質量%) の酢酸を 0.5 kg 添加した後、10 分間攪拌することにより酸化セリウム混合液を得た。この酸化セリウム混合液を別の容器に 30 分かけて送液した。その間、送液する配管内で、酸化セリウム混合液に対して超音波周波数 400 kHz にて超音波照射を行った。

[0117] 超音波照射を経て送液された上述の酸化セリウム混合液を 500 mL ポリエチレン容器 4 個に各 500 g ± 5 g ずつ入れた。各容器内の酸化セリウム混合液に対し、外周にかかる遠心力が 500 G となる条件で 2 分間遠心分離を行った。遠心分離後、容器の上澄み画分を採取し、スラリーを得た。スラリーは、全質量基準で約 6.0 質量% の酸化セリウム粒子（砥粒 A）を含有していた。

[0118] 超音波照射を経て送液された上述の酸化セリウム混合液を 500 mL ポリ

エチレン容器4個に各500g±5gずつ入れた。各容器内の酸化セリウム混合液に対し、外周にかかる遠心力が1200Gとなる条件で5分間遠心分離を行った。遠心分離後、容器の上澄み画分を採取し、スラリを得た。スラリは、全質量基準で約2.0質量%の酸化セリウム粒子（砥粒B）を含有していた。

[0119] 全質量基準で砥粒含有量が0.25質量%となるようにスラリを純水で希釈することにより粒径測定用のサンプルを得た。このサンプルについて、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（MicrotracBEL Corp. 製、商品名：Microtrac MT3300EXII）を用いて砥粒の平均粒径を測定した結果、砥粒Aの平均粒径は140nmであり、砥粒Bの平均粒径は120nmであった。

[0120] <CMP用研磨液の作製>

上述のスラリ、各添加剤及び脱イオン水を下記の手順で混合することにより、下記各表の組成（残部：脱イオン水）を有する研磨液を得た。表中、「THEED」は2, 2', 2'', 2'''-エチレンジニトリロテトラエタノールを意味し、「EDTP」は1, 1', 1'', 1'''-エチレンジニトリロテトラ-2-プロパノールを意味する。実施例21及び22を除く実施例、及び、比較例において砥粒Aを用い、実施例21及び22において砥粒Bを用いた。各研磨液は、上述のスラリの調製時に混合した酢酸として、それぞれの砥粒含有量に応じた含有量の酢酸を含有している。なお、酢酸の1mMの水溶液のpHは5.0未満である。

[0121] 具体的には、脱イオン水に各添加剤を溶解させることにより添加剤溶液を得た。次に、上述のスラリと添加剤溶液とを同量混合した後、10分間攪拌することにより、全質量基準で5.0質量%の砥粒を含有する濃縮状態の研磨液用貯蔵液を得た。研磨液用貯蔵液は、最終的な研磨液の砥粒含有量0.25質量%に対して20倍量の砥粒及び添加剤を含有しており、最終的な研磨液の砥粒含有量1.00質量%に対して5倍量の砥粒及び添加剤を含有している。

[0122] そして、研磨液用貯蔵液を脱イオン水で20倍に希釈することにより、実施例1～17、21～22及び比較例1～2の研磨液を得た。また、研磨液用貯蔵液を脱イオン水で5倍に希釈することにより実施例18～20、23～27及び比較例3の研磨液を得た。各実施例の研磨液について、全質量基準で砥粒含有量0.25質量%の場合（砥粒含有量1.00質量%の研磨液については、砥粒含有量0.25質量%に調整した場合）における砥粒の平均粒径は、上述のスラリにおける砥粒の平均粒径と同等であった。

[0123] <ゼータ電位測定>

ベックマン・コールター株式会社製の商品名「DelsaNano C」内に適量の研磨液を投入し、25℃において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。実施例及び比較例のそれぞれにおいて、砥粒のゼータ電位は正であった。

[0124] <pH測定>

（研磨液のpH）

下記の条件で研磨液のpHを測定した。結果を各表に示す。

測定温度：25℃

測定装置：株式会社堀場製作所の商品名：Model（D-71）

測定方法：フタル酸塩pH標準液（pH：4.01）と、中性リン酸塩pH標準液（pH：6.86）と、ホウ酸塩pH標準液（pH：9.18）とをpH標準液として用いてpHメーターを3点校正した後、pHメーターの電極を研磨液に入れて、2min以上経過して安定した後のpHを前記測定装置により測定した。

[0125] （化合物の1mM溶液のpH）

下記化合物のそれぞれを脱イオン水に溶解することにより1mM（ミリモル濃度）の溶解液を調製した。研磨液のpHと同様の手順で溶解液のpHを測定した。各化合物の1mM溶液のpHは、下記のとおりであった。

アミノ酢酸：5.9

L-ヒスチジン：7.5

3-ヒドロキシピリジン：6. 7
4-ヒドロキシピリジン：6. 2
2-ピリジンエタノール：7. 2
2-メチルイミダゾール：9. 2
イミダゾール：8. 6
トリエタノールアミン：9. 4

[0126] <研磨特性の評価>

(評価用ウエハの準備)

ブランケットウエハ (BKW) として、表面に酸化ケイ素膜 (SiO_2 、初期膜厚：1000 nm) を有する $\phi 200$ mm のパターン無しのウエハと、表面に窒化ケイ素膜 (SiN 、初期膜厚：200 nm) を有する $\phi 200$ mm のパターン無しのウエハと、を準備した。

[0127] パターンウエハ (PTW) として、表面に凹凸パターンを有する酸化ケイ素膜 (初期膜厚：600 nm) のテストパターン付きウエハ (型番：Sematech 864、株式会社アドバンテック社製、 $\phi 200$ mm) を準備した。凸部 (Line 部) は凹部 (Space 部) に対して 500 nm 高い初期段差を有しており、凸部は、シャロー・トレンチ・アイソレーション用の評価を想定して、酸化ケイ素膜の下地のストッパとして窒化ケイ素膜 (初期膜厚：140 nm) を備えている。パターンウエハは、複数の 20 mm $\times$ 20 mm のダイ単位を有しており、各ダイ単位内において複数の 4 mm $\times$ 4 mm 単位エリアを有している。パターンウエハは、4 mm $\times$ 4 mm 単位エリアとして、ピッチが 100 μm 幅であると共に Line / Space (L / S) が 10 μm 刻みに 10 μm / 90 μm (凸部の密度：10%) $\sim$ 90 μm / 10 μm (凸部の密度：90%) である平行なラインパターンを有する領域を有している。

[0128] (研磨手順)

研磨装置 (アプライドマテリアル製、商品名：Mirra 3400) を用いて上述の評価用ウエハを研磨した。基体取り付け用の吸着パッドを有する

ホルダーに上述の評価用ウエハをセットした。直径500mmの研磨定盤に多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド（K-groove溝、DuPont（Dow）社製、型番：IC-1010）を貼り付けた。

[0129] 上述の評価用ウエハの被研磨面を下に向けて上述のホルダーを研磨パッド上に載せた。インナーチューブ圧力、リテーナリング圧力及びメンブレン圧力は、14kPa、21kPa及び14kPaにそれぞれ設定した。

[0130] そして、上述の研磨定盤に貼り付けられた研磨パッド上に上述の研磨液を200mL/minの流量で滴下しながら、研磨定盤及び評価用ウエハをそれぞれ93min⁻¹及び87min⁻¹で回転させて被研磨面を研磨した。ブランケットウエハでは、30秒間研磨した。パターンウエハでは、ブランケットウエハで評価した研磨速度に応じて、20～60秒の範囲で、L/S = 20μm/80μmの領域の凸部において酸化ケイ素膜の下地の窒化ケイ素膜が露出しない時間を研磨時間として設定し、その研磨時間で研磨を行った。続いて、PVAブラシ（ポリビニルアルコールブラシ）を使用して研磨後の評価用ウエハを純水でよく洗浄した後、乾燥させた。

[0131] （研磨速度の評価）

光干渉式膜厚測定装置（ナノメトリクス・ジャパン株式会社製、商品名：AFT-5100）を用いて下記のとおり研磨前後の被研磨膜の膜厚変化量を測定し、研磨速度を得た。また、ブランケットウエハにおける酸化ケイ素に対するパターンウエハの凸部における酸化ケイ素の研磨速度比（PTW/BKW）を算出した。結果を各表に示す。

[0132] ブランケットウエハでは、ウエハの中心点、及び、中心点から直径方向に5mm間隔の各点の合計41点（中心点を境に両側に20点）の測定点において膜厚変化量を測定した（中心から95mmの測定点の次の測定点は、中心から97mmの場所とした）。この41点において30秒間の研磨時間における膜厚変化量を測定し、その平均値をブランケットウエハの研磨速度として得た。

[0133] パターンウエハでは、L/S = 20μm/80μmの領域の凸部における

膜厚変化量を測定し、パターンウエハの研磨速度を得た。パターンウエハにおける中央のダイ単位（20mm×20mm）において、 $L/S = 20\mu m / 80\mu m$ の1つの単位エリア（4mm×4mm）の中央部1箇所の膜厚変化量を測定した。

[0134] [表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
砥粒	種類	A	A	A	A	A	A	A
	含有量	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ピロキ系化合物	種類	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール
	含有量	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
ピコリン酸		含有量	—	—	—	—	—	—
飽和モノカルボン酸	酢酸	含有量	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
	プロピオン酸	含有量	0.045	0.045	—	0.045	0.045	0.045
窒素含有 ヒドロキシアルキル化合物	種類	THEED	THEED	—	THEED	THEED	THEED	EDTP
	含有量	0.03	0.03	—	0.03	0.03	0.03	0.05
他の添加剤	種類	—	アトラニル酸	アトラニル酸	ナリジン酸	ニコチン酸	マンデル酸	—
	含有量	—	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	—
平均粒径 [nm]		140	140	140	140	140	140	140
pH		4.60	4.55	4.70	4.45	4.50	4.10	4.60
研磨速度 [nm/min]	BKW:SiO ₂	460	479	490	490	540	400	493
	BKW:SiN	0.3	0.3	1.5	0.2	0.5	0.2	0.1
	PTW	996	1282	1250	1050	900	880	893
研磨速度比		PTW/BKW	2.17	2.68	2.55	2.14	1.67	1.81

[0135] [表2]

		実施例									
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	
砥粒	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	含有量	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
ピロキ系化合物	種類	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	
	含有量	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	
ピコリン酸		含有量	--	--	--	--	--	--	--	--	
飽和モノカルボン酸	酢酸	含有量	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	
	プロピオン酸	含有量	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.425	0.045	
窒素含有 ヒドロキシアルキル化合物	種類	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
	含有量	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
他の添加剤	種類	アミノ酢酸	ジヒドロキシ ピリジン	3-ヒドロキシ ピリジン	4-ヒドロキシ ピリジン	2-ヒドロキシ イタロン	2-ヒドロキシ イタロン	ヒドロキシ イタロン	ヒドロキシ イタロン	ヒドロキシ イタロン	
	含有量	0.31	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.02	0.04	0.04	
平均粒径 [nm]		140	140	140	140	140	140	140	140	140	
pH		4.50	4.68	4.76	4.17	4.75	4.68	4.82	5.99	4.79	
研磨速度 [nm/min]	BKW:SiO ₂	504	484	458	446	407	386	409	422	406	
	BKW:SiN	0.2	0.3	0.6	0.3	0.2	0.2	0.3	45	0.4	
	PTW	901	916	949	915	811	813	844	793	1032	
研磨速度比		PTW/BKW	1.79	1.89	2.07	2.04	1.99	2.22	2.06	2.54	

[0136]

[表3]

		実施例					
		17	18	19	20	21	22
砥粒	種類	A	A	A	A	B	B
	含有量	0.25	1.00	1.00	1.00	0.25	0.25
ピロキ系化合物	種類	コウシ酸	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール	マルトール
	含有量	0.050	0.136	0.190	0.200	0.034	0.034
ピコリン酸		含有量	—	—	—	—	—
飽和モノカルボン酸	酢酸	含有量	0.0005	0.002	0.002	0.002	0.0005
	プロピオン酸	含有量	0.045	0.18	—	—	0.045
窒素含有 ヒドロキシアルキル化合物	種類	—	THEED	THEED	THEED	THEED	THEED
	含有量	—	0.11	0.02	0.02	0.03	0.03
他の添加剤	種類	L-ヒスチジン	アントラニル酸	—	—	—	キルジン酸
	含有量	0.04	0.08	—	—	—	0.04
平均粒径 [nm]		140	140	140	140	120	120
pH		4.28	4.55	7.30	5.50	4.60	4.60
研磨速度 [nm/min]	BKW:SiO ₂	490	406	687	275	184	196
	BKW:SiN	0.3	1.6	105	103	0.5	0.2
	PTW	920	1376	1200	694	697	735
研磨速度比		PTW/BKW	1.88	3.39	1.75	2.52	3.79

[0137] [表4]

		実施例					比較例		
		23	24	25	26	27	1	2	3
砥粒	種類	A	A	A	A	A	A	A	A
	含有量	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.25	0.25	1.00
ピロキ系化合物	種類	—	—	—	—	—	—	—	—
	含有量	—	—	—	—	—	—	—	—
ピコリン酸		含有量	0.200	0.200	0.200	0.200	—	—	—
飽和モノカルボン酸	酢酸	含有量	0.002	0.002	0.002	0.002	0.0005	0.0005	0.002
	プロピオン酸	含有量	—	—	—	—	0.045	0.045	—
窒素含有 ヒドロキシアルキル化合物	種類	THEED	THEED	THEED	EDTP	EDTP	—	—	—
	含有量	0.05	0.13	0.22	0.02	0.03	—	—	—
他の添加剤	種類	—	—	—	—	—	L-ヒスチジン	4-ヒドロキシ ピリジン	—
	含有量	—	—	—	—	—	0.04	0.05	—
平均粒径 [nm]		140	140	140	140	140	140	140	140
pH		4.60	5.10	5.60	4.10	4.30	4.70	4.40	4.80
研磨速度 [nm/min]	BKW:SiO ₂	516	500	494	543	455	503	545	56
	BKW:SiN	13	14	19	92	11	1.7	5.8	31
	PTW	1231	1091	1144	1080	876	197	79	67
研磨速度比		PTW/BKW	2.39	2.18	2.32	1.99	1.93	0.39	1.20

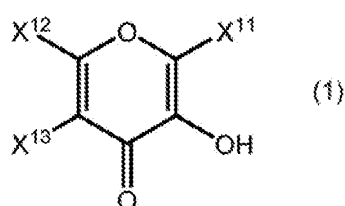
符号の説明

[0138] 10…ILD膜、20…配線、30…酸化ケイ素膜、40…コンタクトプラグ、100、100a…基体、D…段差。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と、添加剤と、水と、を含有し、
前記砥粒がセリウム系粒子を含み、
前記添加剤が、(A1) 下記一般式(1)で表される4-ピロン系化合物と、(B) 飽和モノカルボン酸と、を含み、
pHが4.0を超える、CMP用研磨液。

[化1]



[式中、 X^{11} 、 X^{12} 及び X^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。]

- [請求項2] 前記(A1)成分が、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン、5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロン、及び、2-エチル-3-ヒドロキシ-4-ピロンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項3] 前記(A1)成分の含有量が0.001～5質量%である、請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項4] 前記(B)成分がプロピオン酸を含む、請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項5] 前記(B)成分の含有量が0.0001～5質量%である、請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項6] (C) ヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物を更に含有する、請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項7] 前記(C)成分がエチレンジニトリロテトラエタノールを含む、請求項6に記載のCMP用研磨液。
- [請求項8] 前記(C)成分がエチレンジニトリロテトラプロパノールを含む、

- 請求項 6 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項9] 前記添加剤がヒドロキシピリジンを更に含む、請求項 1 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項10] 前記添加剤がL-ヒスチジンを更に含む、請求項 1 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項11] pHが8.0以下である、請求項 1 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項12] 砥粒と、添加剤と、水と、を含有し、
前記砥粒がセリウム系粒子を含み、
前記添加剤が、(A2)ピコリン酸と、(B)飽和モノカルボン酸と、を含み、
pHが4.0を超える、CMP用研磨液。
- [請求項13] 前記(A2)成分の含有量が0.001～5質量%である、請求項 12 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項14] 前記(B)成分がプロピオン酸を含む、請求項 12 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項15] 前記(B)成分の含有量が0.0001～5質量%である、請求項 12 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項16] (C)ヒドロキシアルキル基が結合した2以上の窒素原子を有する化合物を更に含有する、請求項 12 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項17] 前記(C)成分がエチレンジニトリロテトラエタノールを含む、請求項 16 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項18] 前記(C)成分がエチレンジニトリロテトラプロパノールを含む、請求項 16 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項19] pHが8.0以下である、請求項 12 に記載のCMP用研磨液。
- [請求項20] 請求項 1～19のいずれか一項に記載のCMP用研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、前記第1の液が、前記砥粒と、水と、を含み、前記第2の液が、前記添加剤の少なくとも一種と、水と、を含む、CMP用研磨液セット。

- [請求項21] 請求項 1 ～ 1 9 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法。
- [請求項22] 前記被研磨面が酸化ケイ素を含む、請求項 2 1 に記載の研磨方法。
- [請求項23] 請求項 2 0 に記載のCMP用研磨液セットにおける前記第 1 の液と前記第 2 の液とを混合して得られるCMP用研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法。
- [請求項24] 前記被研磨面が酸化ケイ素を含む、請求項 2 3 に記載の研磨方法。